

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283833

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/38
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-100406

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.2000

(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHIKA

IKEDA HIROAKI

FUJITANI SHIN

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with an excellent cycle characteristics preventing an active material from peeling off a collector due to expansion and contraction at time of charging and discharging.

SOLUTION: This battery utilizes an electrode in which a first active material layer made of carbon is provided on a collector made of a material not alloying with Li, and on top of the first active material later, a second active material layer made of a metal alloying with Li or a semiconductor is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-283833

(P2001-283833A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 1 7
	4/38		Z 5 H 0 2 9
	4/58		5 H 0 5 0
	4/66		A
	10/40	10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-100406 (P2000-100406)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 池田 博昭

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時の膨張収縮による集電体からの活物質の剥離を防止することができ、優れたサイクル特性を得ることができる二次電池を得る。

【解決手段】 Liと合金化しない材料からなる集電体の上に、炭素からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上にLiと合金化する金属または半導体からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化しない材料からなる集電体の上に、炭素からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上にLiと合金化する金属または半導体からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記電極において、前記第2の活物質層の上にさらに前記第1の活物質層が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】 前記電極において、前記第2の活物質層の上に前記第1の活物質層及び前記第2の活物質層がこの順序で交互に繰り返し積層されていることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】 前記第1の活物質層及び前記第2の活物質層の充放電時における膨張収縮率が実質的に互いに同程度となるように調整されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】 前記第2の活物質層が、Si、Ge、またはSi-Ge合金からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】 前記第2の活物質層が、気相から堆積させた薄膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項7】 層間距離dが3.37Å以下、積層方向の結晶子寸法Lcが300Å以上の黒鉛を、前記第1の活物質層の炭素として用いることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池等の二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウム二次電池は、そのエネルギー密度が大きいことから、次世代の二次電池として注目されている。しかしながら、リチウム金属を負極に用いるため、充放電に伴ってリチウム金属の溶解析出が生じ、デンドライトの生成や電極の変形が生じる。このため、サイクル性能が劣悪であり、実用化に耐え得るものはできていない。このような問題を解決し得るものとして、Liと合金化する金属を用いたLi合金負極や、黒鉛などの炭素材料を用いた炭素負極が提案されており、炭素負極を用いたものは一部実用化されている。

【0003】しかしながら、炭素負極はその理論容量が372mAh/gと低いため、金属リチウムを負極に用いた場合に比べて、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。また、Li合金負極を用いた場合には、充放電に伴い体積の膨張と収縮が繰り返されるた

め、充放電サイクルが進むにつれて活物質粒子が微粉化し、サイクル性能が悪くなるという欠点があった。

【0004】一方、リチウム二次電池を用いる応用機器においては、より一層のエネルギー密度の向上が要求されており、黒鉛負極を用いたリチウム二次電池と同等以上のサイクル性能と、より一層の高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が要望されている。

【0005】そこで、黒鉛に比べて非常に大きな容量を有するケイ素粉末を、黒鉛粉末と混合した負極が提案されている。これは、ケイ素粉末の有する大きな容量と、黒鉛の優れたサイクル性能を兼ね備えることを目的とするものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ケイ素粉末は、上述のようにリチウムとの合金化によりリチウムを吸蔵及び放出する活物質であるので、黒鉛粉末と混合して用いた場合にも、充放電サイクルに伴い微粉化が進行し、集電体から活物質が剥離するため、電極全体のサイクル性能は劣ったものとなり、実用性を有するものではなかった。

【0007】本発明の目的は、充放電時の膨張収縮による集電体からの活物質の剥離を防止することができ、優れたサイクル特性を得ることができる二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、Liと合金化しない材料からなる集電体の上に、炭素からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上にLiと合金化する金属または半導体からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴としている。

【0009】本発明の上記電極においては、上記第2活物質層の上に、さらに第1の活物質層が設けられていてもよい。すなわち、集電体の上に、第1の活物質層/第2の活物質層/第1の活物質層の3層構造の活物質層が設けられていてもよい。さらに、本発明の上記電極においては、上記第2活物質層の上に、第1の活物質層及び第2の活物質層がこの順序で交互に繰り返し積層されていてもよい。すなわち、集電体の上に、第1の活物質層/第2の活物質層/第1の活物質層/第2の活物質層のように第1の活物質層と第2の活物質層からなる繰り返しの積層構造が形成されていてもよい。

【0010】本発明の第2の活物質層に用いる活物質は、Liと合金化する金属または半導体から形成されたものであれば特に限定されないが、大きな電極容量を得るという観点からは、Si、Ge、Sn、Al、及びInなどが好ましく用いられる。これらの中でも、Si及びGeは、特に高い容量を有しており、Li_{4.4}Si及びLi_{4.4}Geの組成までLiを吸蔵することが可能であるので、特に好ましく用いられる。また、Si-Ge合金も高い容量を有しており、同様に好ましく用いられ

る。

【0011】また、第2の活物質層は、気相から堆積させた薄膜であることが好ましい。これらの薄膜は、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法などの気相からの薄膜形成法により形成することができる。

【0012】Si薄膜は、微結晶Si薄膜または非晶質Si薄膜であることが好ましい。微結晶Si薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるSi薄膜である。また、非晶質Si薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークは実質的に検出されず、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} のピークが実質的に検出されるSi薄膜である。また、Ge薄膜及びSi-Ge合金薄膜は、いずれも非晶質薄膜であることが好ましい。

【0013】本発明において第1の活物質層に用いる炭素材料は、リチウム二次電池において負極として用いることができる炭素材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、有機前駆体を不活性雰囲気中で熱処理して合成した炭素、あるいはダイヤモンドライクカーボン(DLC)などが挙げられる。黒鉛としては、層間距離 d が 3.37 \AA 以下、積層方向の結晶子寸法 L_c が 300 \AA 以上の黒鉛が好ましく用いられる。

【0014】本発明における集電体は、Liと合金化しない材料であって、高い導電性を有するものであれば特に限定されないが、銅箔等の金属箔が好ましく用いられる。本発明によれば、炭素からなる第1の活物質層の上に、Liと合金化する金属または半導体からなる第2の活物質層が設けられる。第2の活物質層は、Liを吸蔵・放出することにより膨張収縮するが、その下地層である第1の活物質層も、同様にLiの吸蔵・放出により膨張収縮するので、第2の活物質層の剥離を防止することができ、サイクル性能を高めることができる。

【0015】本発明において、さらに好ましくは、第2の活物質層の充放電時における膨張収縮率と、第1の活物質層の充放電時における膨張収縮率とがほぼ同じになるように調整される。例えば、第1の活物質層及び第2の活物質層のそれぞれの厚みを調整することにより、このような調整が可能である。

【0016】本発明において、上記電極は、負極として用いてもよいし、正極として用いてもよいが、一般には負極として用いられる。この場合の正極としては、特に制限されるものではないが、従来からリチウム二次電池の正極として用いられているものを用いることができる。このような正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCoO}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ など

のリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0017】本発明の二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明の二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】(本発明電池Aの作製)

【負極第1活物質層の作製】負極の第1の活物質層の活物質として黒鉛($d < 3.37\text{ \AA}$ 、 $L_c > 300\text{ \AA}$)を用い、結着剤としてフッ素樹脂(PVdF)を用いて第1の活物質層を作製した。フッ素樹脂の濃度が黒鉛+フッ素樹脂の全体の5重量%となるように、フッ素樹脂を溶解したN-メチルピロリドン溶液に黒鉛を添加し、30分間らいかい機でらいかいしてスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法により、電解銅箔の上に塗布、乾燥して第1の活物質層とした。第1の活物質層の厚みは $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0020】【負極第2活物質層の作製】原料ガスとして SiH_4 ガスを用い、キャリアガスとして H_2 ガスを用い、プラズマCVD法により、上記第1の活物質層の上に、第2の活物質層としてシリコン薄膜を形成し、負極を作製した。薄膜形成条件は、原料ガス流量： 10 sccm 、キャリアガス流量： 200 sccm 、基板温度： 180°C 、反応圧力： 40 Pa 、高周波電力 555 W とした。形成されたシリコン薄膜の膜厚は $2\text{ }\mu\text{m}$ であり、ラマン分光分析により微結晶シリコン薄膜であることを

確認した。

【0021】第1の活物質層中の黒鉛と第2の活物質層であるシリコン薄膜との重量比は、84:4.6であった。なお、上記の実施例では、CVD法によりシリコン薄膜を形成しているが、スパッタリング法及び蒸着法などの他の薄膜形成法で形成してもよい。また、シリコン粉末を結着剤を用いて塗布することによって第2の活物質層を形成してもよい。

【0022】〔正極の作製〕正極活物質としてLiCoO₂を用い、結着剤としてフッ素樹脂(PVdF)を用いて正極を作製した。具体的には、LiCoO₂粉末100gを、フッ素樹脂が5重量%となるように溶解したN-メチルピロリドン溶液に混合し、30分間らいかい機でらいかいしてスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法によって、厚み20μmのアルミニウム箔上に塗布し、乾燥して正極を得た。

【0023】〔電池の作製〕上記負極と上記正極を、ポリプロピレン製セパレータを介して積層した後、巻き取ることによって、電極群を作製した。この電極群を電池缶に挿入した後、電解液を注入し、封口して電池を作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解したものを用いた。

【0024】〔本発明電池Bの作製〕

〔下層の負極第1活物質層の作製〕第1の活物質層の厚みを30μmとする以外は、上記本発明電池Aにおける負極第1活物質層と同様にして、下層の負極第1活物質層を作製した。

【0025】〔負極第2活物質層の作製〕上記本発明電池Aにおける負極第2活物質層と同様にして、上記の下

層の負極第1活物質層の上にシリコン薄膜を形成した。シリコン薄膜の膜厚は2μmとした。

【0026】〔上層の負極第1活物質層の作製〕上記シリコン薄膜の上に、下層の負極第1活物質層と同様にして、上層の負極第1活物質層を作製した。

【0027】以上のようにして、集電体である電解銅箔の上に、第1の活物質層/第2の活物質層/第1の活物質層の3層を積層し、負極を得た。上層及び下層の第1の活物質層中の合計の黒鉛と、第2の活物質層であるシリコン薄膜との重量比は、84:4.6であった。

【0028】〔正極の作製〕上記本発明電池Aと同様にして正極を作製した。

〔電池の作製〕上記負極及び上記正極を用い、上記本発明電池Aと同様にして電池を作製した。

【0029】〔比較電池の作製〕黒鉛粉末とケイ素粉末を重量比84:4.6となるように混合し、結着剤として上記と同様のフッ素樹脂を用いてスラリー化した後、電解銅箔上に塗布して負極を作製した。この負極を用いる以外は上記本発明電池と同様にして、比較電池を作製した。

【0030】〔充放電サイクル試験〕本発明電池A及びB並びに比較電池について、充放電サイクル試験を行った。充電は電池電圧4.2Vまでとし、放電は電池電圧2.75Vまでとし、充放電電流は100mAとして、充放電を行い、1サイクル目、2サイクル目、5サイクル目、及び10サイクル目の放電容量及び充放電効率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

サイクル数	本発明電池A		本発明電池B		比較電池	
	放電容量 mAh	充放電効率 %	放電容量 mAh	充放電効率 %	放電容量 mAh	充放電効率 %
1	1000	91	1000	91	940	85
2	980	98	990	99	820	87
5	950	95	970	97	750	80
10	921	92	950	95	700	65

【0032】表1に示すように、本発明電池A及びBは、比較電池に比べ、高い放電容量及び充放電効率を示している。10サイクル後に各電池を分解したところ、本発明電池A及びBの負極活物質は、集電体である銅箔から剥離している部分が認められず、負極活物質自体はその形状を保っていた。一方、比較電池においては、ほとんどの負極活物質が集電体から剥離、ケイ素粉末と思

われる銀白色の微粉が電解液中に分散していることが確認された。

【0033】

〔発明の効果〕本発明によれば、充放電時の膨張収縮による集電体からの活物質の剥離を防止することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 CC01 EE01
5H029 AJ05 AK03 AL01 AL06 AL11
AM00 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ12 HJ13
5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CB01
CB07 CB11 FA02 FA18 FA19
HA13